





Team: TUK LTD

Ferdinand Breit, Simon Eberweiser, Alexander Reihle,

Johannes Stüber, Christian Weibel









# Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Mechanische Trennung	3
Bioleaching	5
Aufbereitung 1	
Al-Aufbereitung	11
Aufbereitung 2	12
Auslegung und Massenbilanz	13
Kosten-, Energie- und CO <sub>2</sub> -Bilanz	17
Literaturverzeichnis	2.1



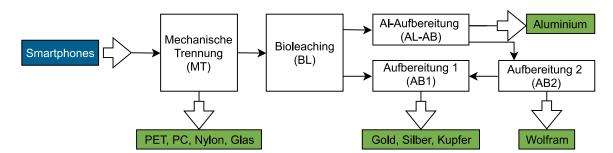


# **Einleitung**

Aufgrund der weltweit zunehmenden Elektrifizierung und Automatisierung ist die Anzahl elektronischer Geräte, insbesondere mobiler Endgeräte, dramatisch angestiegen [1]. Hauptkomponente jedes dieser Geräte sind Printed Circuit Boards (PCB's). Diese bestehen zu 26 Gew.-% aus Metall und weisen damit einen höheren Metallgehalt als reichhaltige Erze auf [2]. Somit sind PCB's als Rohstoffquelle im Sinne der Kreislaufwirtschaft interessant. Etablierte Methoden wie Säurewäsche und Verbrennung bergen Gefahren für Mensch und Umwelt [3]. Aufgrund strenger Umwelt- und Arbeitsschutzregulierungen in der Europäischen Union wird die Aufarbeitung von Elektronikabfall in Länder mit weniger strikten Regularien verlagert. Vermutungen zufolge wird ein großer Anteil illegal in Entwicklungsländer exportiert [4]. Dort werden die Abfälle häufig offen verbrannt oder in Deponien ohne Abdichtung eingelagert. Bei dieser Art der Verbrennung entstehen giftige und klimaschädliche Abgase, wie CO<sub>2</sub> und Dioxine. Eine undichte Deponierung würde das Grundwasser verseuchen [5, 6]. Eine umweltschonendere Methode zur Aufbereitung von elektronischen Abfällen ist die mechanische Aufbereitung [7, 8]. Diese Methode ist jedoch nicht zum Recyceln von Edelmetallen wie Gold, Silber oder Kupfer geeignet. Die Massenanteile dieser Komponenten ist zu gering, um zum Recycling notwendige mechanische Trennprozesse wirtschaftlich betreiben zu können. Deswegen muss ein Verfahren entwickelt werden, welches diese wertvolle Rohstoffquelle umweltschonend und nachhaltig erschließen kann. Die Entwicklung und Beschreibung eines solchen Verfahrens ist Inhalt dieser Arbeit.

# Verfahrensbeschreibung

Das Verfahren wird in fünf Hauptprozessschritte unterteilt und ist in Abbildung 1 illustriert. Eine detaillierte Darstellung aller Prozesse und Ströme ist in Abbildung 2 gezeigt.



**Abbildung 1:** Grundfließschema des *B*iotechnical *M*etal *R*ecovery Process (BMR-Prozess).

In der Mechanischen Trennung werden die Smartphones von einer optischen Sortieranlage in zwei Fraktionen aufgeteilt. Eine leicht zu demontierende Fraktion wird extern an eine Werkstatt für behinderte Menschen (Förderwerkstatt) übergeben. Die zweite Fraktion wird intern weiterverarbeitet. Dabei wird der überwiegende Teil der Nichtmetalle abgetrennt und stofflich sortiert. Die Fraktion aus der Mechanischen Trennung, die an das Bioleaching übergeben wird, enthält die Edelmetalle und unedle Restkomponenten. Im Bioleaching werden die Metalle Gold





(Au), Silber (Ag) und Kupfer (Cu) unter Zuhilfenahme von Mikroorganismen (MO's) gelöst und der Aufbereitung 1 zugeführt. Nicht umgesetzte Edukte und Inert-Material werden an die Al-Aufbereitung bzw. an die Aufbereitung 2 geleitet. In der Aufbereitung 1 werden die gelösten Edelmetalle gefällt und in einer Elektrolyse aufgereinigt. In der Al-Aufbereitung und der Aufbereitung 2 werden die Metalle Wolfram (W) und Aluminium (Al) durch eine Kombination von hydro- und pyrometallurgischen Prozessen gewonnen. Die fünf Prozessschritte werden in nachfolgenden Kapiteln detaillierter erklärt.

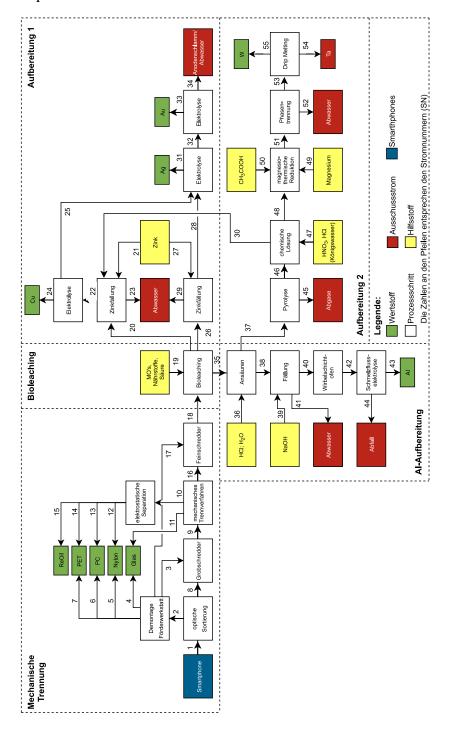


Abbildung 2: Schematisches Grundfließbild des BMR-Gesamtprozesses.





# **Mechanische Trennung**

In der Mechanischen Trennung findet die Vorsortierung statt. Glas- und Polymerfraktionen des Smartphones werden größtenteils abgetrennt, um spätere Prozesse einfacher und effizienter gestalten zu können.

Zu Beginn des Prozesses werden die angelieferten Smartphones auf ein Förderband aufgebracht und vereinzelt. Unter dem bereits entfernten Akkumulator befindet sich die IMEI-Nummer des Smartphones in Form eines QR- oder Barcodes [9]. Diese können zur Identifikation und Einordnung genutzt werden. Durch ein "Machine Vision Kamerasystem" [10], angebunden an ein neuronales Netzwerk [11], können deren Aufnahmen ausgewertet werden. Wird erkannt, dass das Smartphone mit dem Display nach oben liegt, wird es von einer Luftdüse gewendet. In einem darauffolgenden Scanner wird die IMEI-Nummer des Smartphones eingelesen und mit einer Big-Data-Datenbank abgeglichen. Dem identifizierten Smartphone wird ein Faktor für dessen Zerlegbarkeit zugeordnet. Entsprechend der Auslastung der Förderwerkstätten und dem Schwierigkeitsgrad der Zerlegung des jeweiligen Smartphones, entscheidet ein Algorithmus, ob das Smartphone vor Ort maschinell zerkleinert oder per Hand in der Förderwerkstatt zerlegt wird. Die zur manuellen Zerlegung ausgewählten Smartphones werden ausgeschleust und in der Förderwerkstatt in eine Plastik-, Glas- und Elektronikfraktion getrennt. Während der Besichtigung einer Werkstatt für behinderte Menschen und eines Gespräches mit der Bereichsleiterin Frau Stahlschmitt und der Betriebsstättenleiterin Frau Fischer (Ökumenisches Gemeinschaftswerk Pfalz GmbH; Betriebsstätte: DiPro) ergab sich, dass eine Umsetzung und Zusammenarbeit, wie hier vorgestellt, möglich ist. Die unterschiedlichen Demontageschritte könnten auf verschiedene Beeinträchtigte verteilt werden.

Nicht zu zerlegende Smartphones werden als Ausschuss zurück in den Prozess gegeben (SN3). Alle nicht per Hand demontierten Smartphones werden in einer Stiftmühle in 6 mm große Stücke gebrochen. Diese werden von dem optischen System "COMBISENSE" [12] des Unternehmens "Tomra" detektiert und in eine Polymer-, Glas- und Elektronikfraktion unterteilt. Eine Reihe von Luftdruckdüsen wird durch Detektoren angesteuert, um die verschiedenen Fraktionen aufzutrennen. Dabei findet eine vollständige Abscheidung der Glasfraktion statt. Die abgetrennte Polymerfraktion wird anschließend über die "AUTOSTORT FLAKE" Anlage [13] des selbigen Unternehmens aufgetrennt. Dafür werden die Bruchstücke elektrostatisch aufgeladen und anschließend über ein elektrisches Feld verschieden stark abgelenkt und klassiert. So können Polyethylenterephthalat (PET), Polycarbonat (PC), Nylon und Verbundpolymere klassifiziert werden. Die Verbundpolymere lassen sich nur unter großem Aufwand weiter trennen und werden deshalb in einer externen "ReOil"-Anlage [14] wieder zu Rohöl verarbeitet.

Die Elektronikfraktion aus der optischen Sortieranlage und der Förderwerkstatt wird zur Vorbereitung für das Bioleaching in einer Kugelmühle zu 0,6 mm feinen Partikeln gemahlen. Neben der Elektronikfraktion befindet sich ein Fehlaustrag der Polymerfraktion im Stoffstrom (SN16), der nicht vom Detektorsystem erfasst wurde. Das Verfahrensfließbild des Prozesses ist in Abbildung 3 dargestellt.



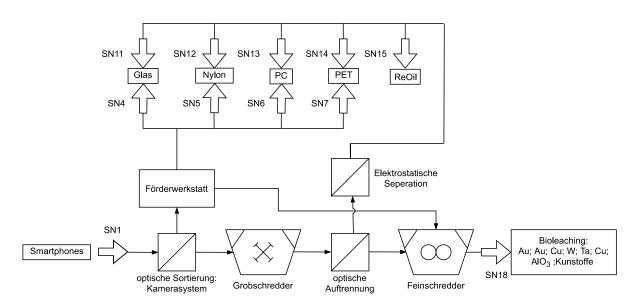


Abbildung 3: Schematisches Verfahrensfließbild der Mechanischen Trennung.

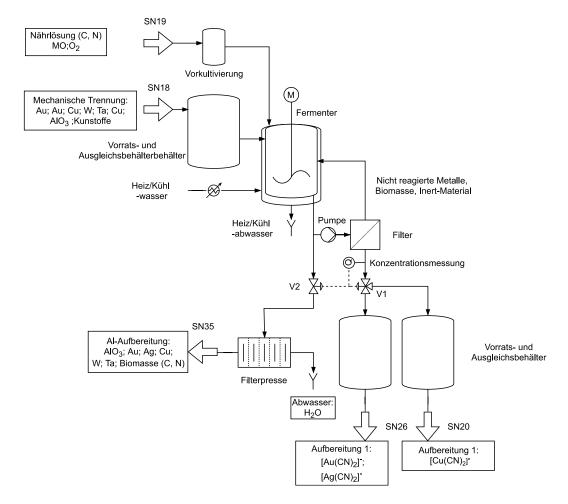


Abbildung 4: Schematisches Verfahrensfließbild des Bioleachings am Beispiel einer Fermentiereinheit.





# **Bioleaching**

Die aus der Mechanischen Trennung kommende Fraktion kann als geschredderte PCB's aufgefasst werden, welche nun im Bioleaching weiterverarbeitet wird. Bioleaching ist eine Technologie, die es erlaubt, unter milden Prozessbedingungen und unter Zuhilfenahme von Mikroorganismen Edelmetalle zu lösen. Bioleaching ist bereits im Bergbau eine weitverbreitete Methode [15]. Aus Kupfererz, das für andere Aufarbeitungsverfahren zu wenig Kupfer enthält, kann wirtschaftlich Kupfer gewonnen werden. Eine technische Anwendung auf PCB's hat jedoch noch nicht stattgefunden. Die dafür notwendigen Mikroorganismen sind noch nicht Stand der Technik. Stämme mit gewünschten Eigenschaften sind unter anderem: Pseudomonas chlororaphis, Chromobacterium violaceum und Pseudomonas aerugiosa [16-18], welche bis jetzt nur Anwendung in der Forschung finden. Dabei ist *Pseudomonas chlororaphis* besonders für eine industrielle Anwendung geeignet. Im Gegensatz zu Chromobacterium violaceum ist dieser nicht pathogen und kommt nicht wie Pseudomonas aerugiosa im menschlichen Körper vor [17]. Bei einer Mutation würde dadurch ein erhöhtes Risiko für die Übertragung auf den Menschen bestehen. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde Pseudomonas chlororaphis als ein möglicher Mikroorganismus für einen Bioleaching-Prozess zur Aufbereitung von PCB's ausgewählt. An dieser Stelle sollte bereits angemerkt sein, dass die Daten für die Auslegung und Dimensionierung des nachfolgenden Prozesses auf Grundlagenforschung in diesem Bereich basiert. Im Folgenden soll der mögliche Scale-up anhand eines Beispiels verdeutlicht werden. Es wird gezeigt, dass das Bioleaching den zentralen Verfahrensschritt im Recycling von Smartphones und allgemein von elektronischen Abfällen annehmen kann.

Mikroorganismen können die Zielkomponenten erschließen, indem sie diese entweder in sich aufnehmen und damit in ihrer Biomasse aufkonzentrieren oder unter Abscheidung von Nebenprodukten aus ihrem Metabolismus chemische Reaktionen initialisieren. Bei

Pseudomonas chlororaphis wird eine Reaktion über das ausgeschiedene Cyanid (CN<sup>-</sup>) gestartet.

$$4 \text{ Cu} + 8 \text{ CN}^- + 0_2 + 2 \text{ H}_2 \text{O} \rightleftharpoons 4 [\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + 4 \text{ OH}^-$$
 (I)

$$4 \text{ Au} + 8 \text{ CN}^- + 0_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \implies 4 [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 4 \text{ OH}^-$$
 (II)

$$4 \text{ Ag} + 8 \text{ CN}^- + 0_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \Rightarrow 4 [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 4 \text{ OH}^-$$
 (III)

Die Edelmetalle bilden mit dem Cyanid einen Cyanidkomplex, der eine hohe Löslichkeit in Wasser aufweist und so eine weitere Aufreinigung in den nachgeschalteten Prozessen ermöglicht. Unter den Prozessbedingungen (pH=7, Lysogeny broth (LB)-Nährmedium + Additive, T=295,65 K) wird eine Ausbeute von 76,6 % Gold und 88,1 % Kupfer nach Jujun et al. [17] erreicht. In der verwendeten Quelle wird lediglich die Trennung von Gold und Kupfer beschrieben. Kumar et al. [19] legt nahe, dass bei einer Trennung von Silber und Gold eine Ausbeute von Silber unter ähnlichen Bedingungen von 33,8 % erreicht werden kann. Dabei wurde vereinfachend angenommen, dass *Pseudomonas chlororaphis* sich ähnlich verhält wie das von Kumar et al. [19] verwendete Bakterium. Unter diesen Annahmen wird nun im





nachfolgenden der Bioleaching Prozess beschrieben.

Der Prozess wird pro Fermentiereinheit zweistufig quasi-stationär betrieben. Der Hauptprozess findet dabei als Batch-Prozess statt, dem kontinuierlich Produkt abgezogen wird. Durch Vorratsbehälter und Mehrfachausführungen des gesamten Prozesses soll es ermöglicht werden, die nachgeschalteten Aufbereitungen kontinuierlich zu betreiben. Die Fermentationszeit beträgt für den diskontinuierlichen Hauptprozess sieben Tage [17, 19].

In der ersten Stufe werden in der Vorkultivierung die Bakterien zwölf Stunden lang unter Vorlage von LB-Medium + Glycine + Methionine vorkultiviert [17]. Diese Vorkultur bewirkt, dass die MO's unter nichttoxischen Bedingungen optimal wachsen können. Zum Zeitpunkt des größten CN-Bildungsvermögens werden die MO's in der Nährlösung von der Vorkultivierung in den Fermenter befördert. In dieser zweiten Stufe wird im Fermenter die geschredderte Fraktion (d = 0.6 mm) mit der Lösung aus der Vorkultur auf ca. 10 g/l Mischung verdünnt [19]. Die Mischung wird zwecks Sauerstoffeintrag, Stoff- und Wärmeübertragung gerührt. Über eine Pumpe wird dem Fermenter Mischung entnommen und zum Filter gefördert. Dort werden die Biomasse, nicht umgesetzte Edukte und inerte Komponenten abgetrennt und dem Prozess wieder zurückgeführt. Das Filtrat, welches vereinfachend angenommen, nur aus Zielkomponente und Wasser besteht, wird den Vorrats- und Ausgleichsbehältern zugeführt. Die Abtrennung verhindert eine Produktinhibierung der MO's, sodass diese nicht über die gebildeten Cyanidkomplexe in ihrem Wachstum gehemmt werden. Des Weiteren kann so über die Lagerung des Filtrats in diesen Behältern die nachgeschaltete Aufbereitung 1 kontinuierlich betrieben werden. Aufgrund der höheren Aktivität von Kupfer werden zunächst nur Kupfercyanidkomplexe gebildet [17]. Dies birgt die Möglichkeit, Kupfer von Silber und Gold zu trennen. Eine weitere Auftrennung von Gold und Silber ist nach Kumar et al. [19] nicht möglich. Mit der Konzentrationsmessung wird festgestellt, ob noch Kupfercyanidkomplexe gelöst sind. Sobald die Konzentration unter einen bestimmten Wert fällt, wird das Dreiwegeventil (V1) umgeschaltet. So können zwei Lösungen erhalten werden, eine kupferreiche und eine gold- und silberreiche Lösung. Diese zwei Lösungen werden in der Aufbereitung 1 unterschiedlich behandelt.

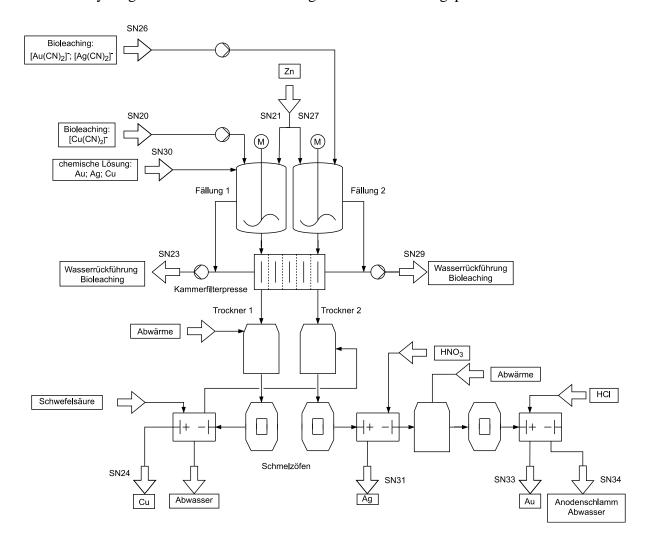
Zum Ausgleich der abgezogenen Menge Filtrat wird dem Fermenter stetig rezykliertes Wasser zugeführt. Fällt die Gold- und Silberkonzentration im Fermenter unter einen festgelegten Minimalwert, wird der Fermentationsvorgang beendet. Das Ventil (V2) wird geöffnet und der Inhalt des Fermenters wird über eine Filterpresse getrennt. Dabei fallen Wasser und Schlamm an. Der Schlamm besteht aus Wasser (H<sub>2</sub>O), Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nicht umgesetztem Cu, Ag, Au, den Inert-Metallen W und Ta, Polymerresten und Biomasse, welche bei der Kultivierung entstandenen ist. Dieser Schlamm wird, mit einer Trockensubstanz (TR) von 35 %, zunächst der Al-Aufbereitung zugeführt [20]. Der Leaching-Prozess ist damit abgeschlossen. Es schließt sich eine Reinigung und eine Sterilisation des gesamten Systems an. Anschließend kann der Fermenter wieder mit neuer Kultur und PCB-Granulat befüllt werden und der Prozess kann erneut angefahren werden. Die Darstellung des Verfahrensfließbildes des Prozesses erfolgt in Abbildung 4.





#### Anmerkungen:

- Durch den mikrobiellen Metabolismus entstehende Wärme wird über ein Kühlsystem, welches mit Brunnen oder Flusswasser betrieben werden kann, abgeführt.
- Vereinfachend wurde auf eine detaillierte Bilanzierung der Biomasse oder der Komponenten der komplexen Nährlösung verzichtet.
- Der Massenstrom an Kohlen- und Stickstoff, der über die Cyanidkomplexe der Aufbereitung 1 zugeführt wird, wird in dem Sinne vernachlässigt, dass in der Mengenbilanz der komplette Feststoffanteil der Nährlösung in den Schlamm übergeht. Dies kann vereinfacht angenommen werden, da der Verlust an Kohlen- und Stickstoff im Vergleich zur eingesetzten Menge Nährlösung vernachlässigbar klein ist.
- Das Wasser, welches über den kontinuierlichen Abzug von Produktlösung dem Prozess entnommen wird, wird in der späteren Aufbereitung abgetrennt und wieder dem Fermenter zugeführt. Dieser interne Wasserstrom wurde nicht bilanziert. Dieser Recyclingstrom muss an den real umgesetzten Prozess angepasst werden.



**Abbildung 5:** Schematisches Verfahrensfließbild der Aufbereitung 1.





# **Aufbereitung 1**

Hauptaugenmerk der Aufbereitung 1 liegt auf der Rückgewinnung von reinem Silber, Kupfer und insbesondere von Gold, da im Wesentlichen dessen Verkauf zur Wirtschaftlichkeit der Anlage beiträgt. Um den Wiederverkaufswert zu steigern und gleichzeitig die geforderte Reinheit von > 99,0 Gew.-% einzuhalten, sind der Rückgewinnung weitere Reinigungsschritte zur Aufkonzentrierung nachgeschaltet. Die Aufbereitung 1 lässt sich entsprechend der Abbildung 5 in zwei Schritte aufteilen: Im ersten Schritt werden die Edelmetalle durch Zugabe von Zinkmetallpulver gefällt. Im zweiten Schritt werden diese mit einer Elektrolyse spezifikationsgerecht aufgereinigt.

Die während des Bioleaching-Prozesses gebildeten Cyanid-Lösungen werden in zwei verschiedene Fällungsreaktoren, bestehend aus jeweils einem Behälter mit Rührwerk, geleitet. Die Kupfercyanid-Lösung wird im Fällungsreaktor 1 und das Gemisch aus Gold- und Silbercyanid-Lösung wird im Fällungsreaktor 2 behandelt. Um die Edelmetalle in den Cyanid-Verbindungen zu reduzieren, wird pulverförmiges Zink (Zn) als Fällungsmittel hinzugegeben. Das metallische Zink reagiert in einer Redoxreaktion mit den edleren Metallionen der Cyanide (IV)-(VI). Die Edelmetall-Ionen werden reduziert und fallen aus, während das Zink oxidiert wird und lösliche Zinkcyanide bildet. Die ablaufenden chemischen Reaktionen der Fällungen sind nachfolgend aufgeführt:

$$2 \left[ \operatorname{Au}(\operatorname{CN})_{2} \right]^{-} + \operatorname{Zn} \rightarrow \left[ \operatorname{Zn}(\operatorname{CN})_{4} \right]^{2-} + 2 \operatorname{Au} \downarrow \tag{IV}$$

$$2 \left[ \text{Cu(CN)}_2 \right]^- + \text{Zn} \rightarrow \left[ \text{Zn(CN)}_4 \right]^{2-} + 2 \text{Cu} \downarrow \tag{V}$$

$$2 [Ag(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2 Ag \downarrow$$
 (VI)

Um die Menge der recycelten Edelmetalle zu steigern, werden die in der Aufbereitung 2 gelösten Edelmetallverbindungen in den Fällungsreaktor 1 geführt (SN30) und entsprechend nachfolgender Reaktionsgleichungen (VII) - (IX) mit Zink gefällt.

$$2 \text{ AgNO}_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{ Ag} \downarrow$$
 (VII)

$$Cu(NO_3)_2 + Zn \rightarrow Zn(NO_3)_2 + Cu \downarrow$$
 (VIII)

$$2 \left[ \mathrm{AuCl_4} \right]^- \ + \ 3 \ \mathrm{Zn} \ \rightarrow \ 3 \ \mathrm{Zn^{2+}} \qquad + \ 2 \ \mathrm{Au} \ \downarrow \ + \ 8 \ \mathrm{Cl^-} \qquad (\mathrm{IX})$$

Für eine vollständige Fällung werden die Drehzahl des Rührwerks und die Verweilzeit entsprechend eingestellt. Nach Abschaltung der Rührwerke sedimentieren die reduzierten Edelmetalle. Im Fällungsreaktor 1 sedimentiert reines Kupfer mit geringen Verunreinigungen an Gold und Silber. Im Fällungsreaktor 2 sedimentiert ein Gemisch aus Gold und Silber.

Die überstehende Zinkcyanid-Lösung, sowie Restbestandteile der Cyandikomplexe und Nebenprodukte der chemischen Lösung werden abgepumpt und der Abwasseraufbereitung zugeführt. Für die Abtrennung von Cyaniden aus Abwässern stehen verschiedene Verfahren





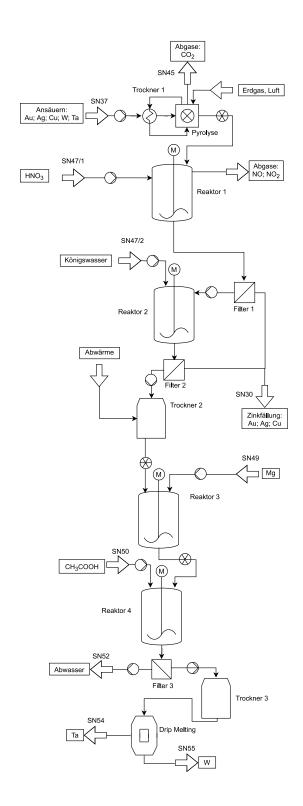
zur Verfügung [21]. Hier soll ein umweltschonendes Membranverfahren verwendet werden. Anschließend wird das gereinigte Wasser zurück in den Bioleaching-Prozess gegeben, sodass ein ressourcenschonender Wasserkreislauf entsteht.

Die verbleibende Kupfersuspension aus dem Fällungsreaktor 1 wird in einer Kammerfilterpresse entwässert und anschließend getrocknet. Das verunreinigte Kupfer wird eingeschmolzen. Hierbei anfallende Schlacke enthält den Großteil der Verunreinigungen. Die nach dem Schmelzen gegossenen Kupferplatten werden durch eine Kupfer-Elektrolyse aufgereinigt, sodass 99,0 Gew.-% reines Kupfer entsteht, welches weiterverkauft werden kann. Die gegossenen Kupferanoden werden hierzu in Elektrolyttrögen in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfer(II)-sulfat-Lösung zusammengeschaltet. Dünne Bleche aus Reinkupfer bilden die Kathode. Kupferionen lösen sich aus der Kupferanode und scheiden sich als metallisches Kupfer an der Kathode wieder ab. Da die Reaktionen weitgehend reversibel mit geringer Überspannung ablaufen, erfolgt die Trennung mit hoher Selektivität nach den entsprechenden Standardpotenzialen. Die edleren Metalle wie Silber und Gold lösen sich kaum und können als "Anodenschlamm" abfiltriert werden. Nach der Trocknung können diese zur Steigerung der Rückgewinnung der Gold- und Silberschmelze zugegeben werden. beschriebene entspricht **Prozess** dem allgemein bekannten Verfahren Kupfer-Raffination. Aus wirtschaftlichen Gründen könnte hier auf bestehende Kupferhütten zurückgegriffen werden.

Die Gold- und Silbersuspension des Fällungsreaktors 2 wird zusammen mit dem Anodenschlamm der Kupferelektrolyse ebenfalls durch eine Kammerfilterpresse entwässert. In einem weiteren Trockner wird die Restfeuchte ausgetrieben. Die nach dem Einschmelzen gegossenen Anodenplatten, auch Güldischsilber-Platten genannt, werden in einer Möbius-Elektrolyse weiterverarbeitet. Besonders zeichnet sich die Möbius-Elektrolyse durch einen geringen Energieaufwand aus. Die Elektrolyse-Zelle wird hierbei mit einer wässrigen Silbernitrat-Lösung zusammen mit Salpetersäure gefüllt. Das Silber scheidet sich an der Kathode hochrein ab, wobei das Gold ungelöst im Anodenschlamm verbleibt. Dieser Anodenschlamm muss erneut entwässert, getrocknet und zu neuen Anodenplatten gegossen werden, damit eine erneute Elektrolyse durchgeführt werden kann. Die Goldelektrolyse erfolgt analog in einer Goldnitrat-Lösung. Der, am Ende des Gesamtprozesses, anfallende Anodenschlamm wird gesammelt und an entsprechende Fachfirmen weiterverkauft.







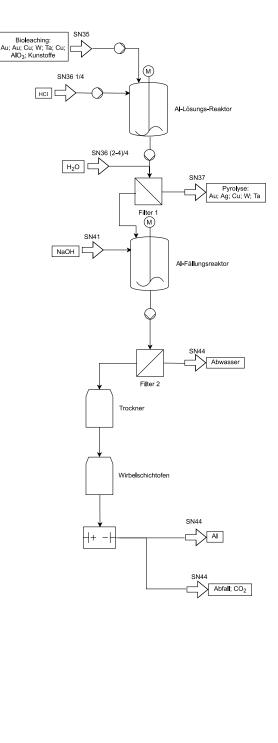


Abbildung 6: Schematisches Verfahrensfließbild der Aufbereitung 2.

Abbildung 7: Schematisches Verfahrensfließbild der Al-Aufbereitung.





# **Al-Aufbereitung**

Die Abtrennung des Aluminiumoxides aus dem im Bioleaching, überbleibenden festen Rückstand erfolgt hydrometallurgisch. Dabei wird der feste Rückstand mit einer salzsauren Lösung (pH = 3) versetzt. Das Aluminiumoxid stammt aus der als Dielektrikum dienenden  $\gamma$ -Form der Leiterplatten [22]. Diese löst sich bei pH = 3 zu Al<sup>3+</sup> (X) [23].

$$Al_2O_3 + 6 H_3O^+ \rightleftharpoons 2 Al^{3+} + 9 H_2O$$
 (X)

Es wird angenommen, dass die verbleibenden Metalle und Kunststoffe in Salzsäure bei pH=3 unlöslich sind. Das gelöste Aluminium wird in einer Plattenfilterpresse vom verbleibenden Feststoff abgetrennt. Der Filterkuchen enthält eine Restfeuchte von ungefähr 15 Vol.-%. In dieser Flüssigkeitsmenge ist weiterhin Aluminium gelöst. Der Filterkuchen wird deshalb dreimal mit Leitungswasser gespült. Die entstandene Lösung aus dem Überstand der salzsauren Lösung und der Filterkuchenspülungen wird mit Natronlaugenpulver bis zu einem pH-Wert von 6,5 neutralisiert. Dies ist ein nach Seel [23] für die Aluminiumfällung realistischer pH-Wert, da Aluminium sowohl in Säuren als auch in Basen löslich ist. Aluminium fällt als Aluminiumhydroxid aus (XI).

$$Al^{3+} + 6H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 \downarrow + 3H_3O^+$$
 (XI)

Das ausgefällte Aluminiumhydroxid wird in einer weiteren Plattenfilterpresse von der nun wässrigen Lösung abgetrennt. Die wässrige Lösung wird als Abwasser entsorgt. Das ausgefällte Aluminiumhydroxid wird in einem Trockner getrocknet und in einem Wirbelschichtofen pyrometallurgisch zurück zum Aluminiumoxid oxidiert (XII).

$$2 \operatorname{Al}(0H)_3 \quad \rightleftharpoons \quad \operatorname{Al}_2 O_3 \quad + 3 H_2 O \tag{XII}$$

Das Aluminiumoxid kann in einer Schmelzflusselektrolyse elektrometallurgisch weiter zu reinem Aluminium veredelt werden. Der Prozess der Al-Aufarbeitung ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt. Die Schritte der Oxidation im Wirbelschichtofen und der Schmelzflusselektrolyse entsprechen Stand **Technik** dem heutigen der der Aluminiumgewinnung aus Bauxit. Eine Anlage mit 112 t/a Aluminium ist im Vergleich zu anderen Produzenten sehr klein. Die Aluminiumhütte Essen produziert beispielsweise 160.000 t/a Aluminium pro Jahr [24]. Da ein Betrieb derart kleiner Öfen und Elektrolysezellen schwierig ist, müsste für einen rentablen Betrieb zusätzlich Aluminiumhydroxid gekauft werden. Alternativ müssen die entsprechenden Prozessschritte von einem externen Partner in einer großen Aluminiumhütte durchgeführt werden.





# **Aufbereitung 2**

In diesem Aufbereitungsschritt werden die noch ungelösten Metalle Gold, Silber und Kupfer des Bioleaching-Prozesses (SN37) in Lösung gebracht. Der anfänglich geringe Massenanteil von Wolfram wird durch diese Aufbereitung soweit erhöht, dass eine Rückgewinnung ermöglicht wird. Schematisch ist das Verfahren der Aufbereitung 2 in Abbildung 6 dargestellt. In heutigen industriellen Verfahren wird dieses nicht aus Alt-Smartphones zurückgewonnen [25].

Durch eine vorgeschaltete Pyrolyse werden störende Fremdbestandteile, wie Reste von Nylon, PET und PC sowie die Biomasse, vollständig verbrannt. Dabei wird eine Massenreduktion von 30 Gew.-% erreicht. Die Abwärme der Pyrolyse wird durch Wärmeintegration in den Trocknungen verwendet. Die Verbrennung findet bei 400 °C statt, damit alle Wasserstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen vollständig zersetzt werden können [26–28]. Als Nebenreaktion können vereinzelt Metalloxide entstehen (XIII) [29].

Die unverbrannten Reststoffe, Metalle und ihre Oxide, durchlaufen eine chemische hydrometallurgische Aufbereitung. Diese beruht auf den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Metalle. Kupfer, beziehungsweise Kupferoxid, und Silber bilden gut lösliche Nitrat-Verbindungen mit Salpetersäure (XIV); Gold, Tantal (Ta) und Wolfram hingegen nicht [30, 31]. Die hydrometallurgische Aufbereitung ist ein gängiges Verfahren zur großtechnischen Trennung von Gold und Silber.

$$3 \text{ Cu} + 8 \text{ HNO}_3 \rightarrow 3 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{ NO} + 4 \text{ H}_2\text{O}$$
 (XIV)

$$3 \text{ Ag} + 4 \text{ HNO}_3 \rightarrow 3 \text{ AgNO}_3 + \text{NO} + 2 \text{ H}_2 \text{O}$$
 (XV)

Durch eine Filtration können die gelösten Metall-Ionen (Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) von den noch ungelösten als Feststoff vorliegenden Metallen (Au, Ta, W) abgetrennt werden. Der Filterrückstand durchläuft ein ähnliches Verfahren wie das Kupfer und Silber zuvor. Mit Königswasser (Gemisch aus Salpetersäure und Salzsäure) wird Gold oxidiert (XVI), während Tantal und Wolfram nicht reagieren [30, 32].

$$2 \text{ Au} + 3 \text{ HNO}_3 + 9 \text{ HCl} \rightarrow 2 \text{ AuCl}_4 \text{NO} + \text{NOCl} + 6 \text{ H}_2 \text{O}$$
 (XVI)

Mittels Filtration wird das gelöste Gold von den restlichen Bestandteilen abgetrennt. Alle gelösten Metall-Ionen (Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Au<sup>3+</sup>) werden zur Zinkfällung zurückgeführt. Der Filterkuchen besteht zu einem großen Teil aus Wolfram und Tantal. Um den Massenanteil dieser Komponenten weiter zu erhöhen, erfolgt eine Trocknung sowie die Redoxreaktionen.





Magnesium fungiert dabei als Reduktionsmittel (XVII), (XVIII) [29]. Die Trocknung dient der Austreibung der Restfeuchte und wird mit der Abwärme der Pyrolyse betrieben.

$$Ta_2O_5 + 5 Mg \rightarrow 2 Ta + 5 MgO$$
 (XVII)

$$WO_3 + 3 Mg \rightarrow W + 3 MgO$$
 (XVIII)

Das entstehende Magnesiumoxid (MgO), unreagiertes Magnesium (Mg) und kleine Verunreinigungen von Kupferoxiden können mithilfe umweltschonender Säuren (Ameisensäure oder Essigsäure) in Lösung gebracht und anschließend mittels eines Filters abgetrennt werden [29, 33]. Die Reaktionen werden nachfolgend dargestellt.

$$Mg + 2 CH_3COOH \rightarrow Mg(CH_3COO)_2 + H_2 \uparrow$$
 (XIX)

$$MgO + 2 CH_3COOH \rightarrow Mg(CH_3COO)_2 + H_2O$$
 (XX)

$$CuO + 2 CH_3COOH \rightarrow Cu(CH_3COO)_2 + H_2O$$
 (XXI)

Eine anschließende Trocknung dient erneut der Entfernung der Restfeuchte. Tantal und Wolfram bilden gemeinsam 99,4 Gew.-% des Austrittsstroms (SN53). Trotz des hohen Massenanteils der Zielprodukte, ist die Gewinnung der Reinstoffe nur schwer möglich. Chemisch sind diese Stoffe schwer zu trennen. Sie unterscheiden sich allerdings in ihrer Verdampfungstemperatur. Wolfram verdampft bei höherer Temperatur als Tantal [34]. Deshalb wird ein sogenanntes "Drip Melting-Verfahren" [35] gewählt, bei welchem Tantal verdampft und damit reines Wolfram gewonnen wird.

#### **Auslegung und Massenbilanz**

In Tabelle 1, Tabelle 2 und Tabelle 3 sowie in der Abbildung 8 ist die Auslegung und Bilanzierung des gesamten Prozesses präsentiert. Die Basis der Bilanzierung ist ein Einkaufs-Volumen von 25 Millionen Smartphones und 7920 Betriebsstunden bzw. 330 Tage pro Jahr.

Um diese Einkaufsmenge zu erhalten und den Endkunden dazu zu bewegen, Smartphones dem Recycling zuzuführen, kann ein Pfand beim Kauf des Gerätes, ähnlich dem bei Fahrzeugbatterien, erhoben werden. Um Altgeräte, die noch nicht von dem Pfandsystem betroffen sind, ebenfalls dem Kreislauf zuzuführen, können Eintauschentgelte steuerlich bezuschusst werden.





**Tabelle 1:** Massenströme der Eduktkomponenten in kg/h.

		Cu	Au	Ag	W	Та	Ny	PC	PET	$Al_2O_3$	Glas
MT	Eingang	23,990	0,117	0,379	2,936	0,066	75,758	123,106	85,227	26,831	72,601
	Ausschuss	-	-	-	-	-	8,202	13,329	9,228	-	-
BL	Eingang	23,990	0,117	0,379	2,936	0,066	6,076	9,873	6,835	26,831	-
AL-	Eingang	2,855	0,027	0,251	2,936	0,066	6,076	9,873	6,835	26,831	-
AB	Ausschuss	-	-	-	-	=	-	-	-	=	-
AB2	Eingang	2,855	0,027	0,251	2,936	0,066	6,076	9,873	6,835	-	-
	Ausschuss	0,001	0,000	0,000	2,924	0,066	-	-	-	-	-
AB1	Ausschuss	0,235	0,001	0,004	-	-	-	-	-	Angabei	n in kg/h

Tabelle 2: Massenströme der wichtigsten Neben- und Hilfskomponenten in kg/h.

AB 1	$H_2O$	Zn	$Zn(CN)_4^{2-}$	AgNO <sub>3</sub>	$Cu(NO_3)_2$	AuCl <sub>4</sub> NO	Cu(CN) <sub>2</sub>	Ag(CN)2	$Au(CN)_2$
Eingang BL	4499,7	-	-	-	-	-	55,748	0,190	0,113
Eingang AB 2	6,201	-	-	0,457	4,060	0,051	-	-	-
Hilfsstoffe	-	34,197	7 -	-	-	-	-	-	-
Ausschuss	4505,9 02	0,684	88,631	0,001	0,081	0,000	1,115	0,004	0,002
AL-AB	$H_2O$	HCl	NaOH	N	C	$CO_2$			
Eingang BL	103,54	-	-	11,508	34,52	-			
Hilfsstoffe	289,33	0,010	0,003	-	4,741	-			
Ausschuss	386,82	0,010	0,003	-	-	17,365			
AB 2	H <sub>2</sub> O	HCl	$HNO_3$	Mg	CH <sub>3</sub> COOH	Mg(CH	$I_3COO)_2$	C/CO2	$N/NO_2$
Eingang Al-AB	3,910	-	-	-	-		-	34,52	11,51
Hilfsstoffe	7,914	0,027	4,774	0,071	0,423		-	-	-
Ausschuss	1,947	-	-	-	0,071	0,4	117	183,67	40,27
BL	H <sub>2</sub> O	N	C						
Hilfsstoffe	4603,2	11,508	34,524					Angaben i	n kg/h





**Tabelle 3:** Auflistung der für Auslegung und Bilanzierung des Prozesses getroffenen Annahmen.

#### Getroffene Annahmen

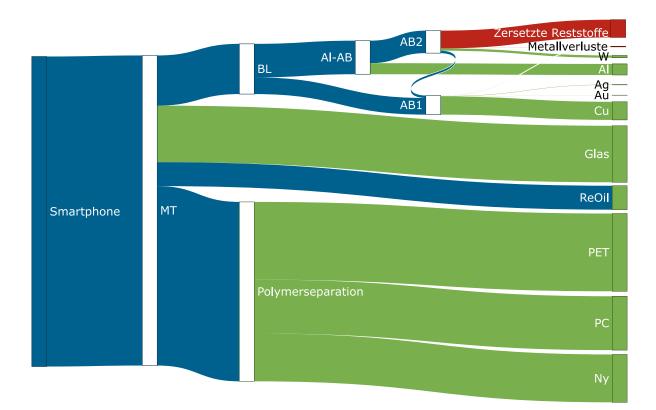
#### MT

- Glas wird von der COMBISENSE Anlage vollständig aussortiert.
- Der Verbundpolymeranteil in der Polymerfraktion beläuft sich auf 15,0 %.
- 20,0 % der eingehenden Smartphones werden als einfach zu zerlegen klassifiziert.
- 10,0 % der Smartphones gehen zurück in den Grobschredder.
- BL 25 g/l Feststoff und 0,3 g/g Kohlenstoff pro Liter Nährmedium; C/N = 1/3 [17, 19, 36, 37]
  - Die Cu- und Ag/Au- Lösung haben den gleichen Volumenstrom und sind mit ca. der Hälfte des Eingangsvolumenstroms bilanziert.
  - Der gesamte Kohlen- und Stickstoff wird in Biomasse umgesetzt oder ist inert.
- **AB1** Der Umsatz der Zinkfällung beträgt 98,0 Gew.-%.
  - Die Elektrolysezellen haben eine maximale Recyclingrate vom 99,0 Gew.-%.
  - Nebenreaktionen werden nicht berücksichtigt.
- **AB2** Anteil an Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist vernachlässigbar klein.
  - Vollständige Verbrennung der Kohlen-, Stickstoff- und Wasserstoff-Verbindungen in Pyrolyse.
  - Alle Zusatzstoffe (Säure und Magnesium) liegen mit einem Überschuss von 20 % vor.
  - Kontinuierliche Rührkessel ermöglichen guten Phasenkontakt und haben eine ausreichende Verweilzeit.
  - Filter ermöglichen eine vollständige Separation von flüssiger und fester Phase.
  - Umsatz  $(X_i)$  der Reaktion:

 $X_{\text{Cu,Ag}} = 99.9 \text{ }\%; X_{\text{Au}} = 99.0 \text{ }\%; X_{\text{Ta}} = 92.0 \text{ }\%; X_{\text{W}} = 92.0 \text{ }\%; X_{\text{Mg,MgO}} = 99.9 \text{ }\%; X_{\text{CuO}} = 50.0 \text{ }\%$ 

AL-AB

- Die Filterpressen erreichen eine Restfeuchte kleiner 15,0 Gew.-%. bzw. 35,0 Gew.-%. Der Wirbelschichtofen weist einen Umsatz vom 100,0 Gew.-% auf.
- Die Elektrolysezelle hat keine Aluminiumverluste.



**Abbildung 8:** Grafische Darstellung der Hauptmassenströme.





Die Massenbilanz wird durch das Bioleaching, dem Hauptprozess des BMR-Prozesses, bestimmt. Durch dessen semikontinuierliche Fahrweise, Verweilzeit und Anzahl von Fermentiereinheiten werden die Massenströme aller Verfahrensschritte vorgegeben. Für eine industrielle und kontinuierliche Umsetzung des gesamten Verfahrens ist das Bioleaching auf ein sinnvolles Maximum skaliert worden. Um Rüstzeiten, Wartungen und Ausfälle zu überbrücken sowie den Durchsatz zu steigern, werden insgesamt acht Fermentiereinheiten mitsamt Peripherie benötigt. Davon befinden sich sieben Fermentiereinheiten pro Tag im Fermentationsbetrieb, während der Achte gereinigt wird. Somit ist ein kontinuierlicher Prozess mit großem Durchsatz garantiert. Durch die Verschaltung der acht Fermenter kann ein Umsatz von 25 Millionen Smartphones pro Jahr erreicht werden. Dies entspricht ungefähr der Anzahl an Smartphones, die in Deutschland jedes Jahr verkauft werden [38]. Mit dem Recycling der nicht mehr verwendeten Smartphones, entsteht ein geschlossener Rohstoffkreislauf.

Die aus der Einkaufsmenge resultierenden Massenströme können der Tabelle 1 und Tabelle 2 entnommen werden. Dort sind für jeden Hauptprozess sowohl Eingangs-, Hilfs- wie auch Ausschussströme der relevanten Komponenten aufgelistet. Entstehende Nebenkomponenten oder interne Prozess-Massenströme sind zwecks Übersichtlichkeit nicht aufgelistet. In Abbildung 8 wird die entscheidende Rolle der Mechanischen Trennung gezeigt. Durch das frühe Abtrennen der großen Massenströme, bestehend aus Nylon, PC, PET und Glas, wird die spätere Trennaufgabe erheblich erleichtert. Mit den getroffenen Annahmen können die in Tabelle 4 aufgeführten Wiedergewinnungs-Faktoren erreicht werden. Der BMR-Prozess kann somit ein Smartphone zu 91,2 Gew.-% recyceln.

**Tabelle 4:** Wiedergewinnungs-Faktoren.

Komponente (Reinheit (> 99 Gew%)	Wiedergewinnung
Metalle (mit Ausnahme von Tantal)	> 96 %
Kunststoffe	> 81 %
Glas	~ 100 %

#### Anmerkungen:

- Tantal- und Wolfram werden aufgrund ihrer Beständigkeit durch den kompletten Prozess geschleust, wobei lediglich 0,4 % durch Ausschussströme ausgetragen werden. Der verbleibende Reststrom (SN 53), der zu 97 % aus Wolfram und zu 2 % aus Tantal besteht, kann schwer weiter aufgetrennt werden. Das Drip Melting-Verfahren eröffnet die Möglichkeit, reines Wolfram zu gewinnen (hier berücksichtigt). Tantal geht jedoch verloren und es wird viel Energie benötigt. Eine weitere Möglichkeit ist deshalb, diesen Strom ohne weitere Aufbereitung als nicht hochreines Wolfram zu verkaufen.
- Die elektrolytische Raffination von Gold, Silber und Kupfer könnte aus wirtschaftlichen Gründen analog zu der Argumentation zur Al-Aufbereitung an externe Unternehmen übergeben werden.





#### Kosten-, Energie- und CO<sub>2</sub>-Bilanz

Die notwendigen Hauptapparate sind entsprechend der Durchsatzmengen dimensioniert worden. Die Einkaufspreise der Apparate sind in der Tabelle 5 aufgeführt. Aus den daraus folgenden Equipmentkosten der Hauptapparate werden unter Zuhilfenahme der Langfaktoren [39] die Anlagenkosten berechnet. Mit Faktoren nach Coulsen und Richardson [39] werden die Fixkosten abgeschätzt. Hierbei wurden die Personalkosten als 15 % der Fixed Capital Costs (FCC) nach Lang angenommen. Allgemein sind alle Kosten auf ein Jahr bezogen und in Tabelle 6 hinterlegt. Die variablen Kosten und die entstehenden Herstellungskosten sind ebenfalls aufgeführt. Der jährliche Umsatz wird aus den Verkaufspreisen der Wertkomponenten ermittelt, sodass sich der Gewinn pro Jahr und eine Amortisationszeit bestimmen lassen. Da die Kunststoffe und das zurückgewonnene Glas nicht in der Qualität der Primärrohstoffe vorliegen, wird auf den Verkaufserlös der Kunststoffe ein Faktor von 0,8 und für das Altglas ein Faktor von 0,5 gegenüber den Verkaufserlösen der Primärrohstoffe angewandt. Die Energiekosten setzen sich aus den Elektrizitäts- und Erdgaskosten zusammen. Zum jetzigen Zeitpunkt der Verfahrensentwicklung können diese nur überschlägig abgeschätzt werden. Dazu werden typische Branchen- und Apparate-Energieaufwände mit detaillierten Berechnungen ergänzt. Zusätzlich wird ein Sicherheitsfaktor aufgeschlagen, um Ungenauigkeiten und etwaige Energieaufwände durch z.B. Pumpen und Gebäude zu erfassen. Die Verteilung der variablen Kosten ist in Abbildung 9 dargestellt. Abbildung 10 zeigt die sich ergebende CO<sub>2</sub>-Bilanz.

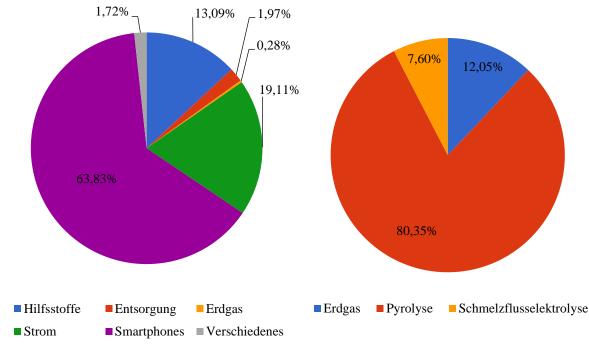


Abbildung 9: Prozentuale Anteile einzelner Abbildung 10: Prozentuale Anteile der Prozessschritte und Verbrauchsgüter an den variablen Kosten pro Jahr.

einzelnen Prozessschritte an der Gesamt-CO<sub>2</sub>-Bilanz pro Jahr.





 Tabelle 5: Stückliste der Hauptapparate.

	Gesamt-Erdgasverbrauch d		992 MWh/a			
	Gesamt-Stromverbrauch de		33.983 MWh/a			
	Anteil Hauptkomponenten am Equipmentkosten der Haup				1/3	1/3 5.980.000 €
			Σ	410.000	2042	271
	Schmelzflusselektrolyse	1	112 t/a	150.000	2000	-
	Filterpresse Trockner + Wirbelschichtofen	2	{305; 500} kg/h 43,2 kg/h	40.000 170.000	32	271
AL- AB	Rührkessel	2	5000 1	50.000	10	-
			Σ	465.000	448	60
	Drip Melting	1	4 kg/h	100.000	20	-
	Trockner	2	8 kg/h	30.000	180	-
	Filterpressen	3	12 kg/h	75.000	50	_
	Rührkesselreaktoren	4	$2.5001 \div 5.0001$	160.000	198	_
AB2	Brennofen	1	75 kg/h	100.000	2133	60
	Filterpresse	1	2300 l/n _ \( \sum_{\text{\tin}\text{\ti}\text{\text{\text{\text{\text{\text{\tin}\text{\texict{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\tin}\tin}\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\tin}\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\tilit}{\text{\text{\text{\tin}}\tinthint{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\tilit}}\\tinthint{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\texi}\text{\tin}\tin}\text{\text{\text{\text{\text{\texitit}}\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\text{\tin}\tin}}\tint{\text{\tiin}\tin}}\tinttilex{\tiinthint{\text{\texi}\tilitht{\tiin}\	25.000 2.135.000	35 2155	
	Schmelzöfen Ag und Au	2	0,24 kg/h 2300 l/h	80.000	3	•
	Schmelzöfen Cu	1	23 kg/h	150.000	38	
	Trockner	1	60 kg/h	100.000	291	
	Elektrolysen	3	{0,9; 2,9; 184} t/a	1.500.000	1470	
AB1	Fällungsreaktor	2	500001	280.000	317	
\ D.1			Σ	3.540.000	6010	
	Filterpresse	1	4600 l/h	40.000	70	
	Fermenter (Rührkessel)	8	100.000 1	3.050.000	3960	
	Vorratsbehälter	2	100.0001	70.000	990	
BL	Vorkultivierungs- Rührbehälter	1	100.0001	380.000	990	
	-		Σ	430.000	673	
	Kugelmühle	1	,	200.000	238	
	COMBISENE	1	d = 0.12  mm	100.000	79	
	Stiftmühle	1	d = 0.6  mm	20.000	238	
ΛT	Detektor: Kamera, Luftdüse	1		/ €	/ MWh/a 40	/ MWh





**Tabelle 6:** Kostenrechnung nach [39].

Anlagenkosten		Betrag / €
Total Physical Costs (PPC) Direkte Anlagenkosten	<i>PCE</i> ⋅ 3,25	22.685.000
Fixed Capital Costs (FCC)	<i>PPC</i> · 1,4	31.759.000
PPC + FCC =	Anlagenkosten	54.444.000 €
Herstellungskosten pro Jahr		
	Position	Betrag / €/a
	Rohstoffe	1.396.621
	Entsorgung	209.890
	Erdgas	29.754
	Elektrizität	2.038.973
	Smartphones 25. Mio. Stk.	6.811.330
	Verschiedenes	183.762
Variable Kosten	$\sum$	10.670.330
Fixkosten		16.816.390
Fixkosten + Variable Kosten =	Herstellungskosten	27.486.720 €

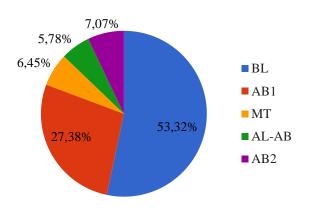
Umsatz pro Jahr

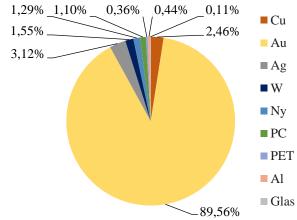
Komponente	Menge / t/a	Verkaufspreis €/t	Teilerlöse / €/a
Au	0,895	45.180.00	0 36.007.213
Cu	184,33	6.01	7 987.766
Ag	2,91	484.19	7 1.254.257
W	23,16	30.30	0 624.805
Al	112,47	1.78	178.397
Nylon	486,92	1.50	0 520.304
PC	791,24	78	6 443.134
PET	547,78	37	0 144.626
Altglas	575,00	18	30 46.081
	Summe Teilerlöse =	Umsatz	40.671.364 €

Gewinn pro Jahr

Umsatz – Herstellungskosten = Gewinn 12.719.866 €

Anlagenkosten / Gewinn = Amortisationszeit 4,3 Jahre





**Abbildung 11:** Kreisdiagramm der prozentualen Kostenanteile der Verfahrensschritte am PCE; Tabelle 5.

**Abbildung 12:** Kreisdiagramm der prozentualen Teilerlöse der Komponenten am Umsatz; Tabelle 6.





Die Gesamt-CO<sub>2</sub>-Bilanz des Verfahrens (Abbildung 11) setzt sich zusammen aus dem CO<sub>2</sub>-Ausstoß direkt aus dem Prozess, inklusive der Pyrolyse, und dem Ausstoß bei der Erzeugung der Elektrizität. Der Anteil der Elektrizität an den gesamten CO<sub>2</sub>-Emissionen ist dabei 91,3 %. Um diesen Anteil zu verringern, soll die elektrische Energie aus rein erneuerbaren Energien bereitgestellt werden. Dies kann durch eigene oder externe Wind-, Solar- und Biogasanlagen geschehen. Ist die Kapazität dieser Anlagen ausreichend groß, könnten damit auch thermische Prozesse, wie zum Beispiel Brennöfen, daran angeschlossen werden. Dadurch könnte auf fossiles Erdgas verzichtet werden. Diese Maßnahmen würden zu einer weiteren CO<sub>2</sub>-Reduktion von bis zu 12,05 % führen.

Die Produktionsleistung und dadurch auch der Strombedarf der Schmelzflusselektrolyse kann durch moderne Techniken um  $\pm$  25 % geregelt werden [40]. Damit fungiert dieser Prozessschritt als Puffer und kann als sogenannte Minutenreserve im Stromnetz [41–43] eingesetzt werden und trägt somit zur Netzstabilität der erneuerbaren Energien bei. Hiermit kann ein wichtiger Beitrag zur Energiewende geleistet werden.

Tabelle 6

Tabelle 6 und Abbildung 12 zeigen, dass der Verkaufserlös von Gold und Silber den überwiegenden Anteil (92,7 %) des Umsatzes stellen. Im Vergleich dazu ist der Aufwand für die Gewinnung der anderen Metalle aus wirtschaftlicher Sicht zu hoch. Vor allem die Erlöse für Aluminium, Wolfram und Kupfer sind so gering, dass ihre Wertschöpfung nur aus Nachhaltigkeits- und geopolitischen Gründen erstrebenswert ist. Aus diesem Grund war es von Beginn an Ziel, Gold und Silber mit großer Ausbeute zu erschließen. Die dafür notwendige Technologie, das Bioleaching, ist nach Abbildung 10 aber auch die größte Investitionssumme. Durch konsequente Verringerung der Prozessströme konnten die eingesetzten Hilfsmittel und Abwässer auf ein Minimum reduziert werden (Abbildung 8). Die Entsorgungskosten nehmen dabei nur 1,97 % der variablen Kosten ein. Dank der erzielten hohen Ausbeute und dem hohen Verkaufspreis von Gold ist der Gesamtprozess nach heutigem Stand bereits wirtschaftlich (Tabelle 6). Der BMR-Prozess erzielt damit einen Gewinn von ca. 12,7 Millionen Euro pro Jahr. Anhand des Gewinnes lässt sich eine Amortisationszeit von 4,3 Jahren, ohne Berücksichtigung von Inflation und Zinsen, errechnen.

Das bedeutet, sobald eine Einkaufsmenge von ca. 25 Millionen Alt-Smartphones möglich ist, kann das vorgestellte Verfahren wirtschaftlich 91,2 Gew.-% des Smartphones umweltschonend recyceln. Darüber hinaus werden mit der Kooperation mit Förderwerkstätten die soziale Integration und die Wertschätzung beeinträchtigter Menschen gefördert.





#### Literaturverzeichnis

- [1] Ongondo, F. O.; Williams, I. D.; Cherrett, T. J.: How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. Waste management (New York, N.Y.) 31 (2011), Heft 4, S. 714–730.
- [2] Bizzo, W. A.; Figueiredo, R. A.; Andrade, V. F. de: Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation. Materials (Basel, Switzerland) 7 (2014), Heft 6, S. 4555–4566.
- [3] Sthiannopkao, S.; Wong, M. H.: Handling e-waste in developed and developing countries: initiatives, practices, and consequences. The Science of the total environment 463-464 (2013), S. 1147–1153.
- [4] Diaz-Barriga, F.: Evidence-based intervention programs to reduce children's exposure to chemicals in e-waste sites. Discussion paper for WHO Working Meeting on e-waste and children's health. Schweiz, 2013 [cited 2014 Sept 17].
- [5] Garlapati, V. K.: E-waste in India and developed countries: Management, recycling, business and biotechnological initiatives. Renewable and Sustainable Energy Reviews 54 (2016), S. 874–881.
- [6] Leung, A.; Cai, Z. W.; Wong, M. H.: Environmental contamination from electronic waste recycling at Guiyu, southeast China. Journal of Material Cycles and Waste Management 8 (2006), Heft 1, S. 21–33.
- [7] Ruan, J.; Xu, Z.: Approaches to improve separation efficiency of eddy current separation for recovering aluminum from waste toner cartridges. Environmental science & technology 46 (2012), Heft 11, S. 6214–6221.
- [8] Ruan, J.; Xue, M.; Xu, Z.: Risks in the physical recovery system of waste refrigerator cabinets and the controlling measure. Environmental science & technology 46 (2012), Heft 24, S. 13386–13392.
- [9] IMEI.INFO: imei.info- Phonedatabase. https://www.imei.info/phonedatabase/ (Abruf: 07.07.2019).
- [10] Steger, C.; Ulrich, M.; Wiedemann, C. (Hrsg.): Machine vision algorithms and applications. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, ß2018.
- [11] Liao, K.; Paulsen, M. R.; Reid, J. F. et al.: Corn Kernel Breakage Classification by Machine Vision Using a Neural Network Classifier. Transactions of the ASAE 36 (1993), Heft 6, S. 1949–1953.
- [12] TOMRA Group: COMBISENSE. HIGHLY ADAPTABLE FOR MORE ADVANTAGES. https://www.tomra.com/en/sorting/recycling/tomra-solutions/combisense (Abruf: 07.07.2019).
- [13] TOMRA Group: AUTOSORT FLAKE. ONE MACHINE FOR CONSISTENTLY HIGH YIELDS. https://www.tomra.com/en/sorting/recycling/tomra-solutions/autosort-flake (Abruf: 07.07.2019).
- [14] OMV Aktiengesellschaft: ReOil: Aus Kunststoff wieder Öl gewinnen. https://www.omv.com/de/blog/reoil-aus-kunststoff-wieder-oel-gewinnen (Abruf: 07.07.2019).





- [15] Watling, H. R.: The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides A review. Hydrometallurgy 84 (2006), 1-2, S. 81–108.
- [16] Chi, T. D.; Lee, J.-c.; Pandey, B. D. et al.: Bioleaching of gold and copper from waste mobile phone PCBs by using a cyanogenic bacterium. Minerals Engineering 24 (2011), Heft 11, S. 1219–1222.
- [17] Jujun, R.; Jie, Z.; Jian, H. et al.: A Novel Designed Bioreactor for Recovering Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. Scientific reports 5 (2015).
- [18] Smith, D.; Spaněl, P.; Gilchrist, F. J. et al.: Hydrogen cyanide, a volatile biomarker of Pseudomonas aeruginosa infection. Journal of breath research 7 (2013), Heft 4, S. 44001.
- [19] Kumar, A.; Saini, H. S.; Kumar, S.: Bioleaching of Gold and Silver from Waste Printed Circuit Boards by Pseudomonas balearica SAE1 Isolated from an e-Waste Recycling Facility. Current microbiology 75 (2018), Heft 2, S. 194–201.
- [20] Thomé-Kozmiensky, K. J.; Pelloni, L.: Waste management. TK Verl. Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, 2011.
- [21] Young, C. A.; Jordan, T. S.: CYANIDE REMEDIATION: CURRENT AND PAST TECHNOLOGIES. In: Great Plains-Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center (Hrsg.): Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research. May 23 24, 1995, Kansas State University, Manhattan, Kansas, S. 104–129. Manhattan, Kans, 1994.
- [22] Schmitter, K.; Meslage, V.: Al2O3 und Aluminate. https://www.fh-muenster.de/ciw/downloads/personal/juestel/juestel/Al2O3\_und\_Aluminate\_KimSchmitter-VanessaMeslage\_.pdf (Abruf: 12.05.2019).
- [23] Seel, F.: Grundlagen der analytischen Chemie. Unter besonderer Berücksichtigung der Chemie in wäßrigen Systemen. Verl. Chemie, Weinheim, 1979.
- [24] Nübold, W.: Pressemitteilungen | TRIMET Aluminium SE. 50 Jahre Aluminiumhütte in Essen. Köln, 2019.
- [25] Wolfangel, E.: 10 Jahre Smartphones: Kleines Gerät, großes Problem. In: Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH (Hrsg.): Die Woche. Heidelberg.
- [26] Ultimaker BV: Sicherheitsdatenblatt Nylon. https://ultimaker.com/download/67560/SDS%20Nylon%20v3.006-ger-DE.pdf (Abruf: 07.07.2019).
- [27] kümpel Kunststoff-Verarbeitungs GmbH: Technisch Daten Polycarbonat. https://www.kuempel.com/fileadmin/PDFs/Datenblaetter\_und\_Zertifikate/PC\_Technisch.pdf (Abruf: 07.07.2019).
- [28] Flaschen-Handel.eu M.Schulz: Datenblatt Polyethylenterephthalat. https://flaschen-handel.eu/images/Datenblatt%20PET.pdf (Abruf: 07.07.2019).
- [29] Mineta, K.; Okabe, T. H.: Development of a recycling process for tantalum from capacitor scraps. Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005), 2-4, S. 318–321.
- [30] MicroChemicals GmbH: Nasschemisches Ätzen von Metallen: Al, Cr, Au, Cu, Ni, Ag und Ti.





- [31] Sitzmann, H.: Salpetersäure. In: Georg Thieme Verlag KG (Hrsg.): Römpp Online.
- [32] Sitzmann, H.: Königswasser. In: Georg Thieme Verlag KG (Hrsg.): Römpp Online.
- [33] Wagner-Klemmer, C.: Kupferacetate. In: Georg Thieme Verlag KG (Hrsg.): Römpp Online.
- [34] Binder, H. H.: Lexikon der chemischen Elemente. Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten; mit vielen tabellarischen Zusammenstellungen. Hirzel, Stuttgart, Leipzig, 1999.
- [35] Bohnet, W. J.; Bagley, G. D.: Drip-melting of refractory metals, US2866700A, 1954.
- [36] Ginésy, M.; Rusanova-Naydenova, D.; Rova, U.: Tuning of the Carbon-to-Nitrogen Ratio for the Production of I-Arginine by Escherichia coli. Fermentation 3 (2017), Heft 4, S. 60.
- [37] Crueger, W.; Brock, T. D.; Crueger, A.: Biotechnology. Textbook of industrial microbiology. Sinauer Associates, Sunderland, MA, 1990.
- [38] Statista: Absatz von Smartphones in Deutschland in den Jahren 2009 bis 2019 (in Millionen Stück). https://de.statista.com/statistik/daten/studie/77637/umfrage/absatzmenge-fuer-smartphones-in-deutschland-seit-2008/ (Abruf: 07.07.2019).
- [39] Sinnott, R. K.; Richardson, J. F.; Coulson, J. M. (Hrsg.): Chemical Engineering. An Introduction to Chemical Engineering Design. Chemical Engineering Technical Series. Elsevier Science, Burlington, 1983.
- [40] Düssel, R.: Entwicklung eines Regelungskonzepts für Aluminium-Elektrolysezellen unter Berücksichtigung einer variablen Stromstärke und eines regelbaren Wärmeverlusts. Dissertation, Universitätsbibliothek Wuppertal, Wuppertal, 2017.
- [41] Jordanova-Duda, M.: Wie der Alu-Hersteller Trimet die Kosten der Energiewende senken will. https://www.aktiv-online.de/news/wie-der-alu-hersteller-trimet-die-kosten-der-energiewende-senken-will-1805 (Abruf: 02.07.2019).
- [42] Kamper, A.: Dezentrales Lastmanagement zum Ausgleich kurzfristiger Abweichungen im Stromnetz, Zugl.: Karlsruhe, Inst. für Technologie, Diss., 2009. KIT Scientific Publ, Karlsruhe, 2010.
- [43] TRIMET Aluminium SE: Stromspeicher für flexible Steuerung der Aluproduktion RECYCLING magazin. https://www.recyclingmagazin.de/2019/05/16/stromspeicher-fuer-flexible-steuerung-der-aluproduktion/ (Abruf: 02.07.2019).